

## 嫌気バイオ栄養材「クロロクリンW」の開発

緒方 浩基 四本 瑞世  
佐藤 祐司 宮崎 隆洋  
(本社エンジニアリング本部) (本社エンジニアリング本部)

### Development of New Agent “Chloroclean W” for In-Situ Anaerobic Bioremediation

Hiroki Ogata Mizuyo Yotsumoto  
Yuji Sato Takahiro Miyazaki

#### Abstract

Chloroclean has been developed to enhance anaerobic bioremediation for a site contaminated by volatile organic compounds (VOCs). Some contaminated sites are cleaned up using Chloroclean. However, at a factory site, injection wells often cannot be installed in appropriate positions; therefore, a new agent that can diffuse farther into the ground is required to be developed. It is required to possess properties such as low adsorption to ground, low viscosity, and long duration to degrade VOCs. We developed a new agent “Chloroclean W” that has all properties. “W” in “Chloroclean W” denotes the word “Wide”; Chloroclean W can diffuse in the ground farther than Chloroclean. Laboratory tests revealed lower adsorption to ground and long duration to degrade VOCs of Chloroclean W. Furthermore, a field test utilizing Chloroclean W demonstrated low adsorption to ground and a favorable degradation of VOCs.

#### 概要

当社は、VOCs 汚染地盤原位置嫌気バイオレメディエーション用の栄養材として、クロロクリンを開発し、浄化工事を行ってきた。しかし、稼働中の工場では、注入井戸の設置場所が制限されることが多いため、地盤中をより遠くに浸透できる栄養材が必要であった。栄養材の浸透距離を長くするには、浸透性（地盤吸着性や溶液粘性が低い）が良く、さらに、VOCs の分解が長期持続することが重要である。そこで、これら両方の特性を併せ持つ新たな栄養材“クロロクリンW”を開発した。クロロクリンWのWは、Wideの略称であり、広域に浸透できる意味をもつ。このクロロクリンWを用いて、地盤吸着性と、VOCsの分解持続性についての室内試験を行い、吸着性が低く、VOCsの分解が長期間持続することを確認した。また、クロロクリンWを用いた試験工事では、現場における良好な地盤浸透性と、VOCs分解効果を確認した。

#### 1. はじめに

近年、ドライクリーニングや電子部品の洗浄剤、溶剤として使用されていたテトラクロロエチレン（以下、PCE）、トリクロロエチレン（以下、TCE）などの揮発性有機塩素化合物（以下、VOCs）による土壌、地下水汚染サイトに、栄養材を注入し、現地の嫌気性微生物を活性化させ、VOCsを分解する原位置嫌気バイオレメディエーションの適用事例が多くなっている。そこで、食品添加物を主材とした安価な独自の栄養材「クロロクリン」を開発し、原位置嫌気バイオレメディエーションによる浄化工事への適用を図ってきた<sup>1)</sup>。

しかし、原位置浄化工事においては、様々な制約条件を受ける。例えば、稼働中の工場等では、注入井戸の設置場所を制限されることがよくある。よって、注入井戸の設置場所が制限された場合でも、対象範囲に栄養材を到達させるために、地盤中での浸透性の高い栄養材が必要であった。ところが、VOCsの分解期間の長い市販の徐放性栄養材は、粘性が高く地盤中への浸透が困難であ

り<sup>2)</sup>、浸透できてもエマルジョンであるために、吸着性が高く広範囲への浸透が困難であった<sup>3)</sup>。これらの課題を解決するために、VOCsの分解が長期持続し、地盤への浸透性の良い栄養材“クロロクリンW”を開発した。このクロロクリンWは、VOCsの分解期間が長いという特長をもちながら、水に容易に溶解し、溶解液の粘性はほとんどなく、地盤への吸着性も低いため、浸透性が良い特長をもつ。

本報では、クロロクリンWに関する構成栄養材の選定、ならびに上記特性について、室内試験で評価した結果を述べる。また、実汚染現場における試験工事でクロロクリンWのVOCs分解効果を確認できたので、あわせて報告する。

#### 2. クロロクリンWの基本構成

クロロクリンWは、3種の栄養材を混合したものである。この基本構成の成分をTable 1に示す。複合栄養材にすることで、VOCsの分解持続性やVOCs分解速度を現

場条件に合わせて調節することができる。これは、栄養材の分解期間が長い、VOCs 分解が遅い栄養材 A と、VOCs 分解は早い、栄養材分解期間の短い栄養材 B, C との配合を変えることで可能となる。

これらの栄養材 A, B, C の選定課程で得た分解期間、吸着性を 3 章に、VOCs 分解性能を 4 章に、クロロクリン W として複合化した場合の性能評価を 5 章にそれぞれ示す。

### 3. クロロクリンWの構成栄養材の選定

#### 3.1 目的

栄養材の分解期間が長く、かつ水に容易に溶解し、粘性も低く、土壌への吸着性も低い栄養材と、その栄養材の VOCs 分解性能を向上させるための補助材を選定した。

#### 3.2 供試材料

供試材料を Table 2 に示す。栄養材の分解期間を長くするために、高分子で、かつ水に溶解する材料を中心に選択した。オリゴ糖やデキストリン、糖類と比較して難分解性と考えられる糖アルコール（人工甘味料）を、2 章で示した栄養材 A, B, C とともに試験に供した。

#### 3.3 栄養材分解試験

**3.3.1 試験方法** 300mL 容メジウム瓶に粘性土 100g を入れ、総有機炭素濃度（以下、TOC）として 1200mg/L となるように調整した各栄養材溶液 300mL を添加し、合計 400g のスラリーを作製した。これを、30°C で養生し、定期的に TOC 濃度を測定して、栄養材の分解状況を調査した。

**3.3.2 試験結果** TOC 濃度初期値  $C_0$  と養生後濃度  $C$  の濃度比 ( $C/C_0$ ) 経時変化を Fig. 1 に示す。栄養材 A は、約 60 日経過してもほとんど減少しておらず、他の高分子と比較しても難分解性であることが分かった。栄養材 B はやや難分解性、栄養材 C は易分解性であることが分かった。この他に、市販栄養材は、栄養材 A の次に難分解性であった。一方、オリゴ糖の濃度比の低下が大きく、最も易分解性であった。

#### 3.4 吸着試験

**3.4.1 試験方法** 100mL 容メジウム瓶に各栄養材を 0.3, 1, 3, 10% 濃度に調節した溶液 100mL と粘土混じり砂 50g を投入した。この試験体を 3 時間振とうした（振とう回数 200rpm）後に、遠心分離（3,000rpm, 20 分）し、0.22 $\mu$ m のメンブレンフィルターでろ過した。ろ液の TOC 濃度（平衡液相濃度）を測定し、土壌への吸着量を測定した。また、対照として、地盤への吸着が少なくトレーサー物質として用いられる臭素（臭化ナトリウムを添加）の吸着量も測定した。

**3.4.2 試験結果** 土壌への吸着量から土壌の蓄積作用を示す遅延係数を求めた。その結果を、Fig. 2 に示す。全

Table 1 クロロクリンWの基本構成  
Components of Chloroclean W

構成成分	VOCs 分解持続期間
栄養材 A (主材)	長 (3~6 ヶ月)
栄養材 B (補助材)	中 (2~4 ヶ月)
栄養材 C (補助材) (クロクリン主成分)	短 (1.5~2.5 ヶ月)

Table 2 供試材料  
Materials for Tests

名称	説明	分子量
栄養材 A	低分子、水への溶解性高い	200 以下
栄養材 B	低分子、水への溶解性高い	200 以下
栄養材 C	カルボン酸塩	約 200
デキストリン①	グルコース 20 分子重合程度	3000 以上
デキストリン②	グルコース 8 分子重合程度	1000 以上
でんぷん系乳化剤	でんぷんに親油基を結合	10,000 以上
オリゴ糖	約半分が 5 糖類、残りが 5 糖類以下	約 800
シクロデキストリン	グルコースが 6 個環状に結合	約 1000
糖アルコール①	6 価の直鎖多価の糖アルコール	180
糖アルコール②	マルトース (2 糖類) に水素添加した糖アルコール	340
市販栄養材	乳酸、ポリ乳酸を主体とする	数千以上

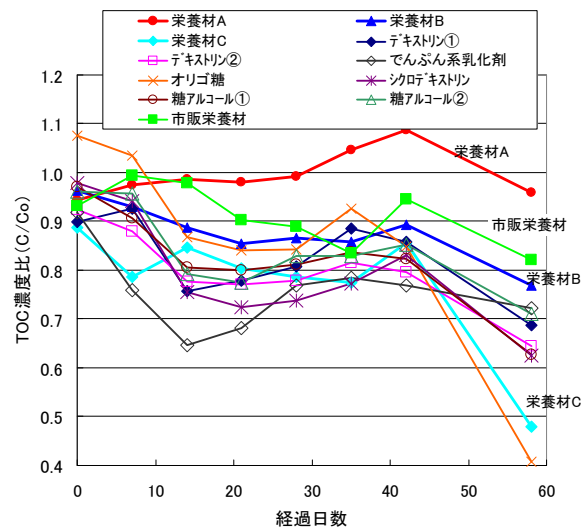


Fig. 1 栄養材分解試験結果  
Degradation Test for Nutrients

く吸着がない場合は、遅延係数は 1 となる。

試験の結果から、オリゴ糖、シクロデキストリン、デキストリン②の遅延係数は低かった。これに対し、デキストリン①、でんぷん系乳化剤、市販栄養材の遅延係数は高かった。

一方、栄養材添加濃度が 0.3% と低濃度の場合、栄養材 C, B, A の順で遅延係数が低く、栄養材 A は臭素と同等の遅延係数のため、遅延性は低いと考えられた。栄養材 B は高濃度で、栄養材 C は低濃度で遅延係数が高くな

る傾向を示した。

なお、各材料の水に溶解した液の粘性に関しては、データは省略するものの、デキストリン①と、でんぷん系乳化剤は、かなり粘性が高かった。また、その他の栄養材の溶解液は、粘性が高いものはなかった。

#### 4. クロロクリンW栄養材の構成検討

##### 4.1 栄養材A, B, C単独によるVOCs分解試験

**4.1.1 試験方法** 100mL 容メジウム瓶に、某所のVOCs 汚染砂質土 50g (湿土) を投入し、0.2%栄養材溶液を100mL 添加した。次に、溶液中のPCE 濃度が10mg/L となるようPCE 飽和液を添加後、25°Cの恒温室内で静置培養した。定期的に、ヘッドスペースガスをサンプリングし、VOCs を測定した。VOCs の定量下限値は、0.005mg/L であった。

**4.1.2 試験結果** 試験結果をFig. 3, 4, 5に示す。栄養材A は、シス-ジクロロエチレン (以下、Cis-DCE)、塩化ビニル (以下、VC) の分解に、約3ヶ月かかった。一方、栄養材B, CともCis-DCE, VCの分解終了までに約2ヶ月と短期間であった。この結果より、栄養材A, B, CともVOCs分解は良好に進むが、栄養材B, Cの方が、栄養材AよりもVOCsを短期間で分解できることが分かった。

##### 4.2 栄養材複合化によるVOCs分解特性評価

**4.2.1 供試栄養材** 栄養材A, B, C単独と、栄養材A, B, Cの複合栄養材(クロロクリンW)を用いた。

**4.2.2 試験方法** 100mL 容メジウム瓶に、某所のTCE 汚染砂質土 150g (湿土) を投入し、0.3%栄養材溶液を45mL 添加した。次に、溶液中のTCE 濃度が5mg/L となるようTCE 飽和液を添加後、25°Cの恒温室内で静置培養した。定期的に、ヘッドスペースガスをサンプリングし、VOCs 濃度を測定した。VOCs の定量下限値は、0.005mg/L であった。

**4.2.3 試験結果** TCE分解試験結果をFig. 6に示す。試験結果が示すように、栄養材C単独は、TCEの分解は速いが、約2ヶ月でTCEのリバウンドが見られた。これは、供試した汚染土にTCEがかなり吸着しており、長期間にわたり、TCEが溶出してくるためと推察される。すなわち、栄養材Cの消費とともに、微生物活性が低下し、TCEが分解されずに、再溶出してきたと考えられる。栄養材Bは、栄養材CよりもTCEの分解はやや遅いが、約4ヶ月間分解が持続し、それ以降、TCEの再溶出が認められた。栄養材Aは、栄養材B, Cと比較してTCE分解は緩やかではあったが、TCE分解は約5ヶ月以上持続した。最後に栄養材A, B, Cの複合栄養材であるが、栄養材CにはTCE分解速度でやや劣るものの、比較的速やかにTCE分解が進み、栄養材Aと同様に約5ヶ月間TCE分解を持続することができた。すなわち、栄養材A, B, Cを混合することにより、VOCsの分解を速やか

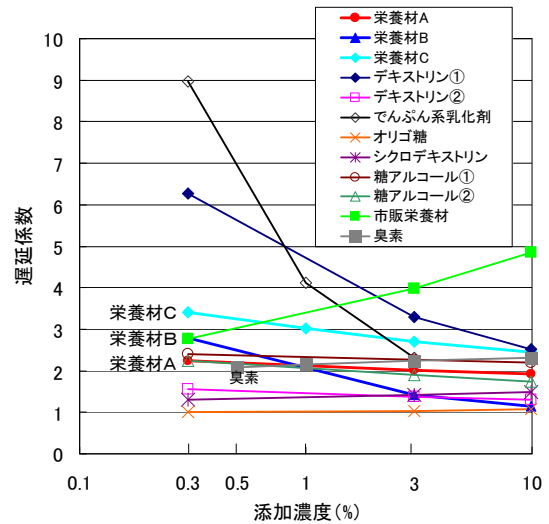


Fig. 2 栄養材吸着試験結果  
Adsorption Test for Nutrients

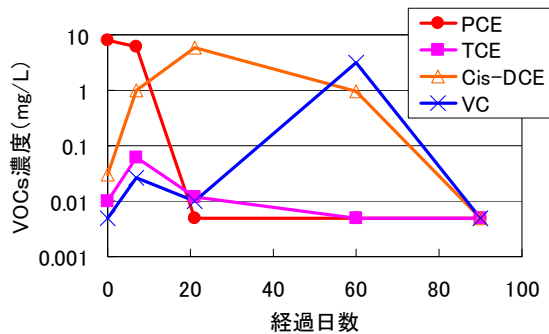


Fig. 3 栄養材A VOCs分解試験結果  
VOCs Degradation using Nutrient A

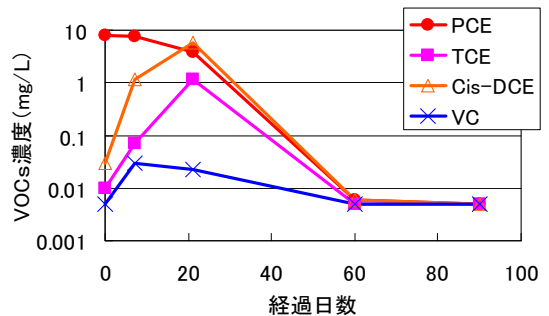


Fig. 4 栄養材B VOCs分解試験結果  
VOCs Degradation using Nutrient B

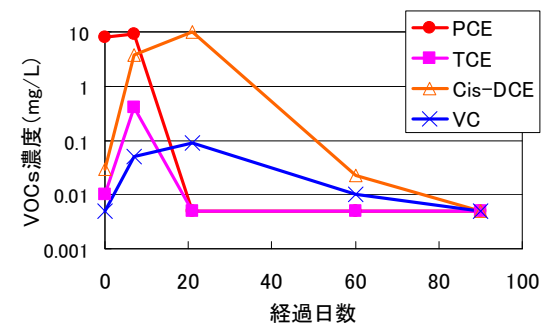


Fig. 5 栄養材C VOCs分解試験結果  
VOCs Degradation using Nutrient C

に進めながら、その効果を長期間持続させることが可能となる事が分かった。

#### 4.3 クロロクリンW栄養材構成のまとめ

栄養材Aが他の材料として比較して、分解されにくく、吸着性も小さく、VOCs分解効果が長期間持続するため、クロロクリンWの主成分として最適であると考えた。栄養材Bは、比較的分解されにくく、吸着性も同様に比較的小さく、さらに、VOCs分解も早いいため、栄養材Aの補助的な栄養材として適している。栄養材Cは易分解性であるが、VOCsの分解が早く、クロロクリンの主成分であるため実積も多い。よって、VOCsの分解をより早めるために、補助剤として添加することとした。

### 5. クロロクリンWの性能評価

#### 5.1 目的

クロロクリンWによるVOCsの分解効果をさらに詳細に評価するとともに、クロロクリンWの配合を変えた場合の栄養材残存期間の変化、また、クロロクリンWを高濃度で適用した場合のVOCs分解効果の評価を行った。

#### 5.2 クロロクリンWのVOCs分解効果の持続性

5.2.1 目的 土質の違いによるクロロクリンWのVOCs分解効果の持続性を評価した。

5.2.2 試験方法 供試土は、粘土混じり砂礫土(実汚染土①)と、シルト質細砂(実汚染土②)の2種類とした。試験方法は、4.2.2で述べた方法と同様であるが、実汚染土①ではPCEを添加し、実汚染土②ではTCEを添加した。また、VOCsの分解がかなり進んだ段階で、PCEもしくはTCEを溶液中の濃度が5mg/Lとなるように追添加した。

5.2.3 試験結果 試験結果をFig.7とFig.8に示す。実汚染土①では、約2ヶ月後にPCEを追添加し、実汚染土②では約2ヶ月後、約4ヶ月後にTCEを追添加し、それぞれ、約6ヶ月間VOCsの分解が持続することを確認した。

#### 5.3 クロロクリンWの各種配合の栄養材残存期間

5.3.1 クロロクリンWの各種配合 Table 3に栄養材配合と予測される栄養材の残存期間を示す。クロロクリンWは、栄養材A, B, Cの3種混合を基本とするが、現場等の状況に応じて、Table 3に示す組合せの配合が適用できる。現場の状況やトリータビリティ試験により最適な配合を決定する。

5.3.2 各配合の栄養材分解試験 Table 3に示す配合の栄養材残存期間に関して、TOC残存量、有機酸の発生状況により確認を行った。

(1) 試験方法 4.2.2で示した方法と同様に試験区を作製し、上澄み液中のTOCと有機酸を測定した。

(2) 試験結果 試験結果をTable 4に示す。一般に有機物の嫌気分解は、炭素数の多い脂肪酸である酪酸

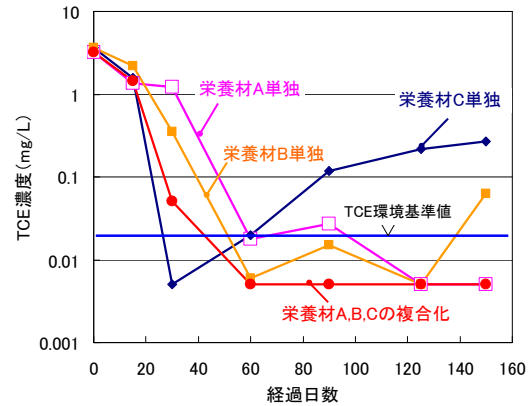


Fig. 6 複合栄養材と各栄養材とのTCE分解性能評価  
TCE Degradation Test using Mixed Components and Each Component

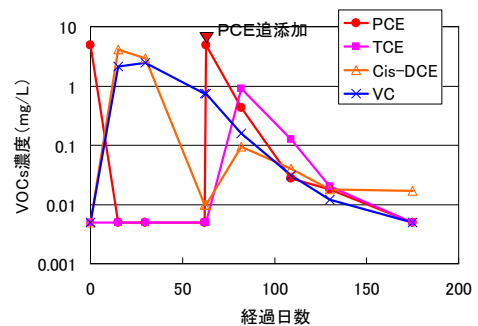


Fig. 7 クロロクリンWによる異なる土質でのVOCs分解試験結果(実汚染土①)  
VOCs Degradation Test using Chloroclean W (Contaminated Soil No.1)

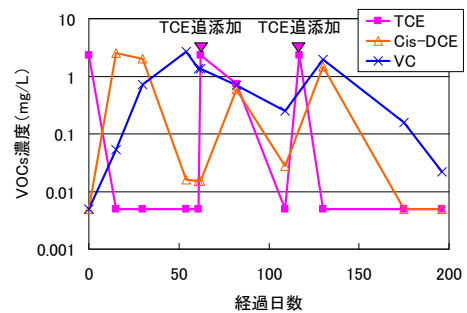


Fig. 8 クロロクリンWによる異なる土質でのVOCs分解試験結果(実汚染土②)  
VOCs Degradation Test using Chloroclean W (Contaminated Soil No.2)

Table 3 クロロクリンWの栄養材配合  
Various Composition of Chloroclean W

栄養材	用途	
クロロクリン	VOCs浄化をできる限り短工期で進める。	
クロロクリンW	栄養材Bのみ	クロロクリンより長寿命。
	栄養材A+B+C	クロロクリンWの基本配合。
	栄養材A+B	基本配合より長期寿命、しかし、VOCs分解はやや遅い。
	栄養材Aのみ	基本配合よりかなり長期寿命、しかし、VOCs分解が遅い。

↑ 栄養材寿命の長期化 ↓

(炭素数 4) から順次、炭素数の少ない低級脂肪酸の酢酸 (炭素数 2) に分解される<sup>4)</sup>。よって、TOC 濃度が低いほど、もしくは、炭素数の多い高級脂肪酸が少ないほど、栄養材の分解が進んでいるといえる。TOC の残存率は、クロロクリン<栄養材 B<栄養材 A+B+C≒栄養材 A+B<栄養材 A の順で大きくなる。栄養材 A+B+C と栄養材 A+B の TOC 残存率は同等であったが、有機酸の組成を見ると、栄養材 A+B の方が、栄養材 A+B+C より、炭素数の多いプロピオン酸の割合が多い。すなわち、栄養材 A+B の方が、栄養材が多く残っているといえる。このことより、栄養材の寿命の長さは、栄養材 A>栄養材 A+B>栄養材 A+B+C>栄養材 B>クロロクリンの順となることが分かった。

#### 5.4 クロロクリンWの高濃度の適用可能性試験

**5.4.1 目的** 地盤中で幅広く、栄養材を浸透させるためには、より高い栄養材濃度で注入できることが望ましい。クロロクリンは、栄養材濃度として0.3%が適当であり、栄養材濃度が上昇するにつれて、VOCs 分解が遅延してくるため<sup>り</sup>、現場では、1%以下の濃度で適用を行っている。そこで、クロロクリンWが、どの程度の高濃度まで、適用が可能か評価した。

**5.4.2 試験方法** 4.2.2 で示した方法と同様の試験区を作製し、栄養材濃度を2%とした。

**5.4.3 試験結果** 栄養材濃度が2%でのVOCs分解試験結果をFig.9とFig.10に示す。栄養材濃度0.3%での試験区であるFig.7と、Fig.8と比較すると、栄養材濃度2%試験区では、VOCs分解はやや遅延しているが、VOCs分解は進んでいる。このことから、クロロクリンWは栄養材濃度2%という高濃度でも適用が可能である。すなわち、高濃度の溶液を注入することにより、注入井戸からさらに離れた範囲に栄養材を到達させることが可能である。

### 6. 試験工事によるVOCs分解性能評価

#### 6.1 目的

VOCs 汚染現場に、クロロクリンWを注入し、クロロクリンWの浸透性や、VOCsの分解性能について試験工事により評価した。

#### 6.2 試験工事の概要

地盤状況と井戸の設置概要図をFig.11に示す。現地の地盤は、透水性の良い砂層で、地下水位は、地表面から-4~-6m程度であった。主要な汚染物質はTCEであった。2本の井戸(φ50mm、長さ10m)を2.5m離して設置し、1箇所を注入井戸、もう1箇所を観測井戸とした。クロロクリンW 0.3%溶液に、pH緩衝材として重曹0.1%、トレーサーとして臭化ナトリウムを臭素濃度100mg/Lとなるように添加した溶液を約20日間かけて合計120m<sup>3</sup>を地盤に注入した。

Table 4 クロロクリンW, クロロクリンの分解試験  
Degradation Tests of Chloroclean and Chloroclean W

栄養材 (溶液濃度 0.3%)	TOC濃度 (mg/L)		TOC 残存率 (%)	90日後の有機酸濃度 (TOC換算)				
	0日後	90日後		酪酸 (C4)	イソ酪酸 (C4)	ピルビン 酸 (C3)	プロピオン 酸 (C3)	酢酸 (C2)
栄養材A	1612	572	35	8	0	0	309	255
栄養材A+B	1510	452	30	1	0	0	183	268
栄養材A +B+C	1311	396	30	0	0	0	54	342
栄養材B	1130	124	11	0	0	0	108	16
クロロクリン	954	0	0	0	0	0	0	0

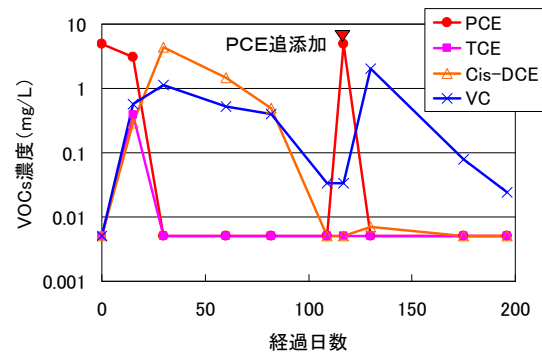


Fig. 9 高濃度クロロクリンWによるVOCs分解試験結果 (実汚染土①)

VOCs Degradation Test using High Concentration of Chloroclean W (Contaminated Soil No.1)

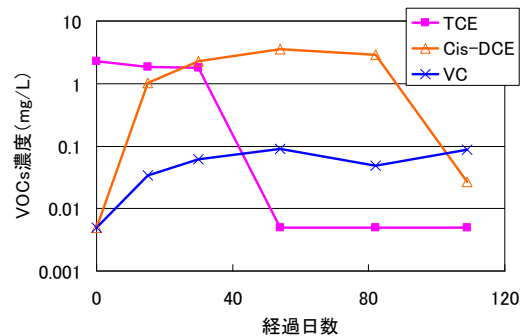


Fig. 10 高濃度クロロクリンWによるVOCs分解試験結果 (実汚染土②)

VOCs Degradation Test using High Concentration of Chloroclean W (Contaminated Soil No.2)

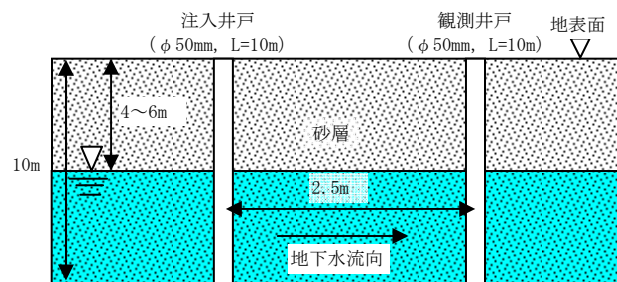


Fig. 11 試験工事の地盤状況と井戸の概要  
Outlines of Geology and Wells of Field Test

### 6.3 試験工事の結果

**6.3.1 クロロクリン W の地盤中での浸透性** クロロクリン W (TOC として示す) と臭素の、注入溶液中の初期値  $C_0$  と、観測井戸で検出された濃度  $C$  の濃度比 ( $C/C_0$ ) 変化を Fig. 12 に示す。注入開始とともに、TOC と臭素の濃度比はほぼ同様に上昇した。これより、クロロクリン W は地盤に吸着されずに浸透したことが分かった。クロロクリン W 溶液の注入停止とともに、地下水の流れによりクロロクリン W、臭素とともに流出するので、濃度低下していくが、クロロクリン W の TOC 濃度低下が早かった。分解物である無機炭素 (以下、IC) を、IC と TOC 初期値の濃度比として示した。IC は 30~40 日後に上昇しているが、TOC の減少に比べ、その上昇程度は低く、TOC の急速な濃度低下の原因は不明であった。

**6.3.2 クロロクリン W の地盤中での分解** クロロクリン W 注入井戸での、TOC と臭素濃度の濃度比 ( $C/C_0$ ) 経時変化を Fig. 13 に示す。TOC と臭素の濃度比はほぼ同様であり、注入井戸では、TOC が臭素より速く濃度低下することはなかった。分解物である IC も注入開始 2 ヶ月後からゆっくりと上昇している程度であることから、クロロクリン W は地盤中で長期間持続できるものと考えられる。

**6.3.3 VOCs 分解効果** 注入井戸での VOCs 濃度を Fig. 14 に示す。なお、観測井戸では、注入前の地下水での VOCs 濃度がほぼ環境基準値であったため省略した。

注入井戸上流には、TCE、Cis-DCE 汚染地下水が存在したため、注入停止とともに、TCE、Cis-DCE 汚染地下水が流入してきたが、注入井戸では、TCE、Cis-DCE 分解生成物である VC が高濃度で検出され、TCE、Cis-DCE 分解が良好に進んだことが分かった。

## 7. まとめ

開発栄養材「クロロクリン W」を用いて、室内試験、及び試験工事を行い、以下の知見を得た。

- 1) クロロクリン W は分解性の違う 3 種類の栄養材を混合することにより、VOCs 分解を早めながら、VOCs の分解を長期間持続することができる。
- 2) クロロクリン W の主材は、水への溶解性が良く、地盤への吸着性も低いので、地盤中の浸透性が良い。前述した VOCs 長期分解効果とあわせて、幅広い範囲に浸透させることができる。
- 3) クロロクリン W は、2% と高濃度溶液でも、VOCs の分解が良好に進むため、高濃度注入が可能であり、栄養材の浸透範囲をさらに広げることができる。

### 参考文献

- 1) 四本瑞世, 他: VOCs 汚染地盤の原位置嫌気バイオ浄化技術の開発, 大林組技術研究所報, No. 71, (2007)

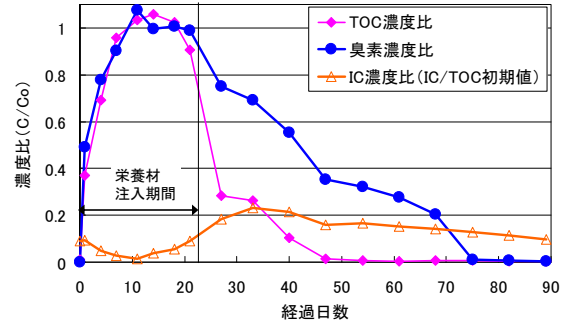


Fig. 12 観測井戸における地下水での TOC, 臭素濃度  
Concentration of TOC, Bromine in Groundwater at the Monitoring Well

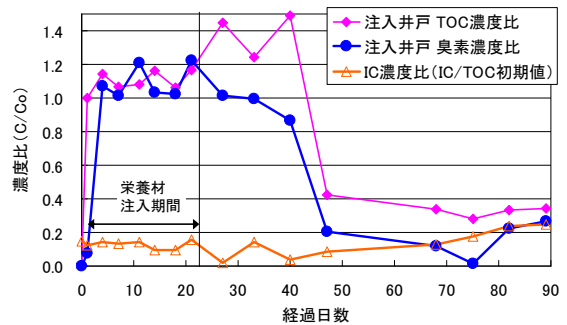


Fig. 13 注入井戸地下水での TOC, 臭素濃度  
Concentration of TOC, Bromine of Groundwater at the Injection Well

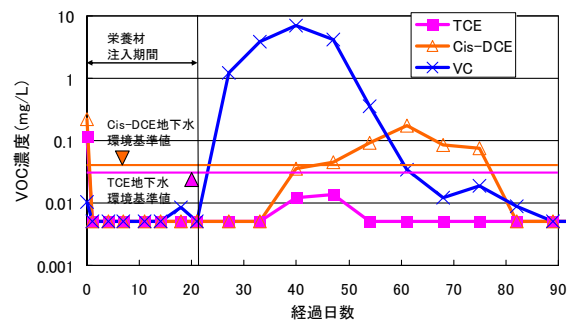


Fig. 14 注入井戸地下水での VOCs 濃度  
VOCs Concentration in Groundwater at the Injection Well

- 2) U.S. Air Force Center for Environmental Excellence et al.: Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents, Web Page: [http://costperformance.org/remediation/pdf/principles\\_and\\_practices\\_bioremediation.pdf](http://costperformance.org/remediation/pdf/principles_and_practices_bioremediation.pdf), (2004)
- 3) U.S. Air Force Center for Engineering and the Environmental: Protocol for Bioremediation of Chlorinated Solvents Using Edible Oil, Web Page: <http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-071203-094.pdf>, (2007)
- 4) 上木勝司, 永井史郎: 嫌気微生物学, 養賢堂 p. 18, (1993)